

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002952

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-101373
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

17.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 0 日
Date of Application:

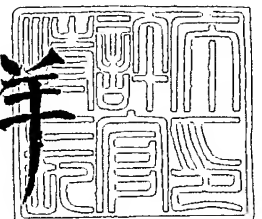
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 0 1 3 7 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 0 1 3 7 3]

出 願 人 日 産 自 動 車 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 NM03-01648
【提出日】 平成16年 3月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
H01M 8/10

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 大間 敦史

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 小野 義隆

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 下井 亮一

【特許出願人】
【識別番号】 000003997
【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100075513
【弁理士】
【氏名又は名称】 後藤 政喜

【選任した代理人】
【識別番号】 100084537
【弁理士】
【氏名又は名称】 松田 嘉夫

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 019839
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9706786

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

固体高分子電解質膜と、
前記固体高分子電解質膜の両主面に設けた酸化剤極と燃料極と、を備え、
前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域で、
前記酸化剤極の有する触媒金属を他の領域より多くしたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】

前記酸化剤極は、担体に前記触媒金属を担持させた触媒粒子を有し、
前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域で、
前記酸化剤極の有する触媒粒子を他の領域より多くした請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】

前記酸化剤極は、担体に前記触媒金属を担持させた触媒粒子を有し、
前記酸化剤極の前記固体高分子電解質に対する電位が他の領域より高くなる領域で、前記担体に対する前記触媒金属の重量割合を他の領域より大きくした請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 4】

固体高分子電解質膜と、
前記固体高分子電解質膜の両主面に設けた酸化剤極と燃料極と、を備え、
前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域で、
前記酸化剤極の有する触媒金属の比表面積を他の領域より大きくしたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 5】

前記触媒金属の粒径を小さくすることにより前記触媒金属の比表面積を大きくする請求項 4 に記載の燃料電池。

【請求項 6】

前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域を、
電流密度が小さい領域とする請求項 1 または 4 に記載の燃料電池。

【請求項 7】

前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域を、
前記固体高分子電解質膜の含水率が高い領域とする請求項 1 または 4 に記載の燃料電池。

【請求項 8】

前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域を、
前記酸化剤極に供給される酸化剤ガスまたは前記燃料極に供給される燃料ガスのうち少なくとも一方の湿度が高い領域とする請求項 1 または 4 に記載の燃料電池。

【請求項 9】

前記酸化剤極に沿って酸化剤ガスを流通する酸化剤ガス流路を備え、
前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域を、
前記酸化剤ガス流路下流領域と重なる領域とする請求項 1 または 4 に記載の燃料電池。

【請求項 10】

前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域を、
温度が低い領域とする請求項 1 または 4 に記載の燃料電池。

【請求項 11】

前記固体高分子電解質膜面に平行な面に沿って冷媒を流通する冷媒流路を備え、
前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域を、
前記冷媒流路入口近傍領域に重なる領域とする請求項 8 に記載の燃料電池。

【請求項 12】

前記酸化剤極側から電流を取出す電流取出し部を備え、
前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域を、
前記電流取出し部から離れた領域とする請求項 1 または 4 に記載の燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池に関する。特に、固体高分子型燃料電池の電極構成に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の燃料電池として、アノードとカソードとそれらの間に配置される高分子電解質膜と、カソードの外側に配置されカソードと接する面に入口と出口とを有するガス流路が形成されたセパレータとを備えたものが知られている。ここでは、カソードの触媒層を、単位面積あたりに含まれる白金（合金）の量及び／又はイオン交換樹脂の量が、ガス流路の入口近傍領域のほうが出口近傍領域より多い構成としている。これにより、固体高分子型燃料電池システムを高効率で運転するためにカソードに低加湿の酸化剤ガスを供給することによってカソード触媒層のガス流路入口近傍領域が乾燥雰囲気となった場合でも、高出力を維持することができる（例えば、特許文献1、参照。）。

【特許文献1】特開2003-016844号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、燃料電池においては、高温・高電位に晒されることによりPt等の触媒金属が酸化・溶解して、反応面積が低減するという問題がある。このような触媒金属の溶解が生じる位置はガス流路上流ではなく、電位分布により決定される。そのため、上記従来技術においては、触媒の溶解に対応することができず、燃料電池の耐久性が低下してしまう可能性がある。

【0004】

そこで本発明は、上記問題を鑑みて、触媒金属の溶解に対する耐久性を向上した燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜の両主面に設けた酸化剤極と燃料極と、を備える。前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域で、前記酸化剤極の有する触媒金属を他の領域より多くした。

【0006】

または、固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜の両主面に設けた酸化剤極と燃料極と、を備える。前記酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域で、前記酸化剤極の有する触媒金属の比表面積を他の領域より大きくした。

【発明の効果】

【0007】

このように、酸化剤極の前記固体高分子電解質膜に対する電位が他の領域より高くなる領域で、酸化剤極の有する触媒金属を多くしたり、反応有効面積を大きくする。これにより、比較的触媒金属の酸化・溶解が生じ易い領域で、触媒金属の酸化・溶解が生じた場合でも、必要な触媒の性能を維持されやすくなり、この領域の反応効率を維持することができる。その結果、燃料電池の触媒金属の溶解に対する耐久性を向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

第1の実施形態について説明する。燃料電池1を複数の単位セル1aを積層したスタックにより構成する。単位セル1aの断面を図1に示す。

【0009】

単位セル1aを、固体高分子電解質膜（以下、電解質膜）2の両主面に配した酸化剤触

媒層 3、燃料触媒層 4 を酸化剤ガス拡散層 6 と燃料ガス拡散層 7 で挟持してなる膜電極複合体 5 を、さらにその外側から酸化剤ガスセパレータ 10、燃料ガスセパレータ 11 で挟持することにより構成する。触媒層 3、4 およびガス拡散層 6、7 は、電解質膜 2 およびガスセパレータ 10、11 の積層面内部に構成され、その外周に沿って、電解質膜 2 とガスセパレータ 10、11 それぞれに挟持されたガスカート 13 を備え、ガス漏れおよび短絡を防止する。

【0010】

酸化剤ガス拡散層 6 と酸化剤ガスセパレータ 10 との間には、酸化剤ガスセパレータ 10 に設けた溝により構成した酸化剤ガス流路 8 を設ける。また、燃料ガス拡散層 7 と燃料ガスセパレータ 11 との間には、燃料ガスセパレータ 11 に設けた溝により構成した燃料ガス流路 9 を設ける。酸化剤ガス流路 8、燃料ガス流路 9 内には、それぞれ酸化剤ガス、燃料ガスを互いに対向する方向に流通させるが、この限りではない。

【0011】

燃料電池 1 を積層方向に貫通する図示しない酸化剤ガスマニホールドを通して、それぞれの酸化剤ガス流路 8 に酸化剤ガスが分配される。酸化剤ガスは、酸化剤ガス流路 8 から酸化剤ガス拡散層 6 を介して酸化剤触媒層 3 に到達する。また、燃料電池 1 を積層方向に貫通する燃料ガスマニホールドを通してそれぞれの燃料ガス流路 9 に燃料ガスが分配される。燃料ガスは、燃料ガス流路 9 から燃料ガス拡散層 7 を介して燃料触媒層 4 に到達し、以下のような電気化学反応を生じることにより発電を行う。

【0012】

燃料極 : $2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (0V vsSHE) (SHE: 標準水素電極電位)

酸化剤極 : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (1.23V vsSHE)

燃料電池 1 では、燃料極に比べて酸化剤極の方が高電位となる。

【0013】

このような電気化学反応を促進するために、酸化剤触媒層 3 に触媒金属を担持させる。図 2 に示すように、担体 15 に触媒金属 16 を担持させてなる触媒粒子 14 を電解質膜 2 に塗布することにより酸化剤触媒層 3 を構成する。担体 15 としてはカーボンブラックを、触媒金属 16 としては白金 (Pt) 粒子を用いる。ただし、この限りではない。また、燃料触媒層 4 も同様に構成する。

【0014】

さらに、図 1 に示すように、酸化剤ガスセパレータ 10 の酸化剤ガス流路 8 を形成した面の裏面には、冷却水を流通する冷却水流路 12 を設ける。燃料電池 1 を積層方向に貫通する冷却水入口マニホールド 17 を通って分配された冷却水を、積層面に沿って構成した冷却水流路 12 に流通させることにより、燃料電池 1 の温度調整を行う。発電に伴う熱を吸収することにより高温となった冷却水は、燃料電池 1 を積層方向に貫通する冷却水出口マニホールド 18 を通って回収される。

【0015】

このような燃料電池 1 が高電位の状態に晒されると、以下のような触媒金属 16 の酸化反応が生じる。

【0016】

$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$ (1.19V vsSHE)

Pt は、上記の通り標準状態では約 1.2V で酸化反応が始まる。一般には高電位の方が酸化反応を生じ易いが、その周辺環境に応じては 1.2V よりも低電位においても酸化反応が発生する。Pt が酸化することにより溶解が生じて触媒の表面積が低減し、触媒としての機能が低下してしまう。その結果、燃料電池 1 の発電効率が低下してしまう。

【0017】

そこで、酸化剤触媒層 3 を図 3 に示すように構成する。図 3 に、単位セル 1a の概略断面を示す。

【0018】

酸化剤触媒層 3 の積層面内の、電解質膜 2 に対する電位が他の領域に比較して高くなる

領域Aにおいて、触媒金属16担持量を他の領域より多くする。これにより、酸化・溶解が生じ易い領域Aで触媒金属16の一部が酸化・溶解して電解質中に流れ込んでも、酸化剤触媒層3に触媒金属16は十分残っているため、必要とされる触媒としての機能を果たすことができる。その結果、電解質膜2に対して高電位となる領域Aにおける寿命を向上し、耐久性に優れた燃料電池1を提供することができる。

【0019】

ここで、燃料電池1の酸化剤触媒層3において触媒金属16の酸化・溶解を決定する電位要素は、酸化剤触媒層3の電位と電解質膜2の電位との差となる。電解質膜2の電位は、プロトン濃度に応じて変化する。以下に、代表的な式を表す。

【0020】

$$\text{電解質電位} = a \cdot \ln [H^+] \quad (\text{vsSHE})$$

a: 温度により決定される定数 (例えば、25℃において0.059)

但し \ln : \log_e 自然対数とする。

【0021】

電解質中のプロトン濃度 $[H^+]$ が大きいほど電解質電位は高く(プラス側)なるので、相対的に電解質膜2に対する酸化剤触媒層3の電位は小さくなる。反対に、電解質中のプロトン濃度 $[H^+]$ が小さいほど電解質電位は低く(マイナス側)なるので、相対的に電解質膜2に対する酸化剤触媒層3の電位は高くなる。

【0022】

また、電流密度が小さい領域においては生じている発電反応が少なく、プロトン濃度 $[H^+]$ が小さくなるので、電解質膜2に対する酸化剤触媒層3の電位が高くなる。さらに、電解質膜2の含水量が大きい領域においては、プロトン濃度 $[H^+]$ が小さくなるので、電解質膜2に対する酸化剤触媒層3の電位が高くなる。つまり、含水量が多く電流密度が小さい領域では、電解質膜2の電位が低くなり、電解質膜2に対する酸化剤触媒層3の電位が高くなるので、触媒金属16の酸化反応が生じ易くなる。

【0023】

そこで、電流密度の比較的小さい領域を領域Aとして、他の領域に比較して多くの触媒金属16を担持する。また、運転時に電解質膜2の含水量が比較的多くなると思われる領域を領域Aとして、他の領域に比較して多くの触媒金属16を担持する。つまり、酸化剤触媒層2の電解質膜2に対する電位が高い領域を、電流密度の比較的小さい領域および含水量が比較的多くなる領域とする。

【0024】

さらに、含水量が多く、電流密度が低い領域を、具体的には酸化剤ガス流路8の下流領域に重なる領域とする。酸化剤ガス流路8の下流領域における酸化剤ガスは、上流領域で生じた発電反応に伴って生じた生成水を含んでおり、また上流領域における反応で消費された分だけ全空気量が低減している。そのため、下流領域においては、生成水や凝縮水の水排出性が低下している。その結果、電解質膜2の含水量は、酸化剤ガス下流領域に重なる領域で他の領域に比べて多くなる。また、電流密度分布は酸化剤ガス濃度が高い酸化剤ガス流路8の上流領域の方が大きくなり、下流にいくにつれて小さくなる。そこで、電解質膜2の含水量が多く、電流密度が小さい領域Aを、酸化剤ガス流路8の下流領域に重なる領域とする。

【0025】

また、領域Aにおいて、触媒金属16をその他の領域よりも多く含有するようにするために、領域Aに塗布する触媒粒子14の量を増大する。例えば、触媒粒子14は酸化剤触媒層3内で同じ仕様のもを用いる。酸化剤触媒層3の領域Aにおける単位面積当たりの触媒粒子14担持量を 0.6 mg/cm^2 とするのに対し、その他の領域の触媒粒子14担持量を 0.4 mg/cm^2 とする。触媒粒子14の担持量を多くした領域Aが全体に示す割合は少ないが、該割合を50%以上と支配的にしてもよい。重量管理等の手法を用いて担体15に触媒金属16を担持させた触媒粒子14の量を増大することで、触媒金属16の担持量を増大させる。ここでは、電解質膜2を非常に薄いものとしているため、電解質膜2の厚さ方

向の変化による触媒粒子 14 の担持量への影響は小さいものとし、担持量を単位面積当たりで示す。

【0026】

なお、電解質膜 2 の含水量が多い領域を、酸化剤ガス、燃料ガスのうち少なくとも一方の湿度が高い領域としてもよい。酸化剤ガス、燃料ガスの湿度が高い領域は、排水性が比較的悪くなるので、電解質膜 2 の含水量が大きくなる。さらには、このような領域ではフラッディングが生じ易く、燃料ガスの供給不足が生じる可能性があり、カーボン腐食、ひいては Pt 溶解が生じる可能性もある。そこで、この領域を領域 A として触媒金属 16 を増大することにより、触媒金属 16 が溶解することによる燃料電池 1 の電圧低下を抑制する。

。

【0027】

さらに、ガス拡散層 6、7 の含水量に応じて設定してもよい。ガス拡散層 6、7 の含水量が多い領域においては、フラッディングが生じることにより、反応ガスの供給が妨げられるため、電流密度が低下する。

【0028】

次に、本実施形態の効果について説明する。

【0029】

電解質膜 2 と、電解質膜 2 の両主面に設けた酸化剤触媒層 3 と燃料触媒層 4 と、を備える。酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A で、酸化剤触媒層 3 の有する触媒金属 16 をその他の領域より多くした。このように触媒金属 16 の溶解が生じ易い領域 A について、触媒金属 16 を多く担持させることにより、触媒金属 16 の溶解により燃料電池 1 の電圧が低下するのを抑制し、耐久性を向上することができる。

。

【0030】

また、酸化剤触媒層 3 は、担体 15 に触媒金属 16 を担持させた触媒粒子 14 を有し、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A で、酸化剤触媒層 3 の有する触媒粒子 14 を多くする。これにより、容易に触媒金属 16 を増大することができ、電解質膜 2 に対して高電位の領域における寿命が向上し、耐久性に優れた燃料電池 1 を提供することができる。

【0031】

酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A を、電流密度が小さい領域とする。このように、電解質膜 2 の電位が低くなる電流密度が小さい領域では、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が相対的に高くなり、触媒金属 16 の溶解が生じ易いが、触媒金属 16 を多く有することで、これによる電圧低下を抑制し、耐久性を向上することができる。

【0032】

また、酸化剤触媒層 3 の電位が他の領域より高くなる領域 A を、電解質膜 2 の含水率が高い領域とする。このように、電解質膜 2 の電位が低くなる含水量の多い領域では、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が相対的に高くなり、触媒金属 16 の溶解が生じ易いが、触媒金属 16 を多く有することで、これによる電圧低下を抑制し、耐久性を向上することができる。

【0033】

さらに、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A を、酸化剤極に供給される酸化剤ガスまたは燃料極に供給される燃料ガスのうち少なくとも一方の湿度が高い領域とする。酸化剤ガスおよび燃料ガスの湿度が高くなる領域は、比較的排水性が悪く、電解質膜 2 の含水量が他の領域に比較して大きくなり易い。そのため、酸化剤ガスおよび燃料ガスのうち少なくとも一方の湿度が高い領域では触媒金属 16 の溶解が生じ易いが、触媒金属 16 を多く担持させることにより、燃料電池 1 の耐久性を向上することができる。

【0034】

酸化剤触媒層 3 に沿って酸化剤ガスを流通する酸化剤ガス流路 8 を備え、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A を、酸化剤ガス流路 8 下流領域に重なる領域とする。このように、比較的電流密度が小さく、含水量が多い酸化剤ガス流路 8 下流領域に重なる領域では、他の領域に比較して酸化剤触媒層 3 が電解質膜 2 に対して高電位になりやすく、触媒金属 16 の溶解が生じ易い。そこで、触媒金属 16 を増大することにより、触媒金属 16 の溶解により燃料電池 1 の電圧が低下するのを抑制することができ、耐久性を向上することができる。

【0035】

次に、第 2 の実施形態について説明する。以下、第 1 の実施形態と異なる部分を中心に説明する。

【0036】

電解質膜 2 に対して酸化剤極 3 の電位が比較的高い領域 A において、触媒金属 16 の比表面積が大きくなるように構成する。図 2 (a) に一般的な触媒粒子 14 a の概略を示す。触媒粒子 14 a は、担体 15 a の上に触媒金属 16 a を担持することにより生成される。これに対し本実施形態では、領域 A において、図 2 (b) に示すように触媒金属 16 b を小径化することにより、電気化学反応を生じる有効表面積を大きくする。

【0037】

このように小径化した触媒金属 16 b を担持した触媒粒子 14 b を、領域 A に連続的、もしくは不連続的に使用する。または、領域 A とその他の領域で、比較的粒径の大きい触媒金属 16 a と粒径の小さい触媒金属 16 b との混合割合を変化させてもよい。つまり、領域 A において、比較的粒径の小さい触媒金属 16 b の割合が増大するように構成してもよい。

【0038】

なお、領域 A は、第 1 の実施形態と同様に、低電流密度領域、かつ、通常運転時の電解質膜 2 の含水量が大きい領域とする。または、酸化剤ガス、燃料ガスの湿度が高い領域とする。ここでは、酸化剤ガス流路 8 の下流領域に重なる領域を領域 A とする。

【0039】

このように、燃料電池 1 の運転中に酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が高くなる領域 A の比表面積を大きくすることにより、高電位状態において生じる触媒金属 16 の溶解に伴って、電気化学反応の有効表面積が減少し、発電効率が低下を抑制する。その結果、燃料電池 1 の耐久性を向上することができる。

【0040】

次に、本実施形態の効果について説明する。

【0041】

電解質膜 2 と、電解質膜 2 の両主面に設けた酸化剤触媒層 3 と燃料触媒層 4 と、を備える。酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A で、酸化剤触媒層 3 の有する触媒金属 16 の比表面積を他の領域より大きくする。これにより、触媒金属 16 の溶解が生じても、必要な反応を生じる有効表面積を長時間維持することができるので、燃料電池 1 の電圧低下を抑制し、耐久性を向上することができる。

【0042】

ここでは、触媒金属 16 の粒径を小さくすることにより触媒金属 16 の比表面積を大きくする。このように、触媒金属 16 の粒径を小さくすると、質量当たりの表面積を増大することができる。単位時間当たりの触媒金属 16 の溶解量が等しいとき、同触媒金属担持量においても、反応に有効な表面積を長時間確保することができる。

【0043】

また、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A を、電流密度が小さい領域、電解質膜 2 の含水率が高い領域、酸化剤ガスまたは燃料ガスのうち少なくとも一方の湿度が高い領域の少なくともいずれかとする。ここでは、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A を、酸化剤ガス流路 8 下流領域と重なる領域とする。このような領域の触媒金属 16 の比表面積を増大することにより

、触媒金属 16 の溶解が生じ易い領域について、必要な反応有効面積を確保することができるので、燃料電池 1 の電圧低下を抑制し、耐久性を向上することができる。

【0044】

次に、第 3 の実施形態について説明する。以下、第 1 の実施形態と異なる部分を中心に説明する。

【0045】

第 1 の実施形態と同様に、電解質膜 2 に対する酸化剤触媒層 3 の電位が、他の領域に比較して高くなる領域 A において、触媒金属 16 を増量する。但し、本実施形態では、領域 A の含有する触媒粒子 14 の量を増大する替わりに、領域 A に用いる触媒粒子 14 を構成する担体 15 それぞれが担持する触媒金属 16 の量を増大させる。

【0046】

例えば触媒金属 16 として白金を用い、領域 A においては、担体 15 に対する白金重量割合を 50wt% の触媒粒子 14 c を使用し、その他の領域においては、白金重量割合を 40wt% の触媒粒子 14 d を使用する。または、担体 15 に対する白金重量割合が 50wt% の触媒粒子 14 c と 40wt% の触媒粒子 14 d とを混合して使用し、領域 A において、白金重量割合の大きい 50wt% の触媒粒子 14 c の混合割合を増大させてもよい。なお、白金重量割合はこれに限らない。

【0047】

領域 A は、第 1 の実施形態と同様に、低電流密度領域、かつ、通常運転時の電解質膜 2 の含水量が大きい領域とする。ここでは、酸化剤ガス流路 8 の下流領域を領域 A とする。

【0048】

次に、本実施形態の効果について説明する。以下、第 1 の実施形態と異なる効果のみを説明する。

【0049】

酸化剤触媒層 3 は、担体 15 に触媒金属 16 を担持させた触媒粒子 14 を有し、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A で、担体 15 に対する触媒金属 16 の重量割合を増大させる。これにより、領域 A に他の領域に比較して多くの触媒金属 16 を担持させることができるため、第 1 の実施形態と同様に、領域 A の寿命が向上し耐久性に優れた燃料電池 1 を提供することができる。

【0050】

次に、第 4 の実施形態について説明する。以下、第 1 の実施形態と異なる部分を中心に説明する。

【0051】

図 4 に、膜電極複合体 5 を、酸化剤触媒層 3 側から見た平面図を示す。また図 5 (a) に、酸化剤ガスセパレータ 10 を、酸化剤ガス流路 8 を形成した側の面から見た平面図を、図 5 (b) にその裏面の平面図を示す。

【0052】

電解質膜 2 面内に、触媒粒子 14 を塗布することにより酸化剤触媒層 3 を形成する。電解質膜 2 の酸化剤触媒層 3 が形成された領域の外側に、燃料電池 1 を積層方向に貫通し、各冷却水流路 12 に冷却水を分配・回収する冷却水入口マニホールド 17、冷却水出口マニホールド 18 を備える。冷却水入口マニホールド 17 から各酸化剤ガスセパレータ 10 に分配された冷却水は、冷却水流路 12 を流通し、冷却水出口マニホールド 18 を通って回収される。同様に、各酸化剤ガス流路 8 に酸化剤ガスを分配・回収する酸化剤ガス入口マニホールド 19、酸化剤ガス出口マニホールド 20 を備える。酸化剤ガス入口マニホールド 19 から酸化剤ガスセパレータ 10 に分配された酸化剤ガスは、酸化剤ガス流路 8 を流通し、酸化剤ガス出口マニホールド 20 を通って回収される。同様に、各燃料ガス流路 9 に燃料ガスを分配・回収する燃料ガス入口マニホールド 21、燃料ガス出口マニホールド 22 を備える。燃料ガス入口マニホールド 21 から燃料ガスセパレータ 11 に分配された燃料ガスは、燃料ガス流路 9 を流通し、燃料ガス出口マニホールド 22 を通って回収される。

【0053】

ここでは、図5(a)に示すように酸化剤ガス流路8を複数の並列した蛇行形状の溝により構成する。一方、図5(b)に示すように、冷却水流路12を、複数の並列した直線形状の溝により構成する。ただし、酸化剤ガス流路8、冷却水流路12の形状はこれに限るわけではない。

【0054】

冷却水入口マニホールド17近傍に、酸化剤ガス流路8の下流領域を構成する。また、冷却水流路12の上流領域と酸化剤ガス流路8の下流領域が重なるように構成する。さらに、酸化剤ガス出口マニホールド20を、冷却水入口マニホールド17近傍に構成する。

【0055】

このように構成した際に、電解質膜2に対して比較的電位が高くなる領域Aを、酸化剤触媒層3の温度が低い領域とする。温度が低い領域では、生成水や凝縮水の排出が悪化したり、あるいは、凝縮水の発生が増す。その結果、温度が低い領域における電解質膜2の含水量が多くなるので、電解質中のプロトン濃度 $[H^+]$ が小さくなり、電解質電位が小さくなるので、酸化剤触媒層3の電解質膜2に対する電位が高くなる。酸化剤触媒層3の温度が低い領域を、冷却水入口マニホールド17近傍に重なる領域とする。ここでは、領域Aを冷却水流路12の上流領域に重なる領域とする。

【0056】

なお、領域Aにおいては、第1の実施形態と同様に触媒粒子14を増大することにより触媒金属16を増大させてもよいし、第3の実施形態と同様にそれぞれの担体15が担持する触媒金属16の量を増大させてもよい。または、第2の実施形態と同様に、触媒金属16の粒径を比較的小さくすることにより比表面積を増大させてもよい。

【0057】

次に、本実施形態の効果について説明する。以下、第1～3の実施形態とは異なる効果のみを説明する。

【0058】

酸化剤触媒層3の電解質膜2に対する電位が他の領域より高くなる領域Aを、温度が低い領域とする。温度が低い領域では凝縮水が生じ易く、電解質膜2の含水量が多くなり易いため、相対的に酸化剤触媒層3の電位が高くなり、触媒金属16の溶解が生じ易くなる。このような領域を領域Aとして触媒金属16の担持量、または比表面積を増大することで、電解質膜2に対して高電位となる領域の寿命を向上し、耐久性に優れた燃料電池1を提供することができる。

【0059】

電解質膜2面に平行な面に沿って冷却水を流通する冷却水流路12を備え、酸化剤触媒層3の電解質膜2に対する電位が他の領域より高くなる領域Aを、冷却水流路12の入口近傍領域に重なる領域とする。このように、比較的低温の冷却水によって冷却され、低温となりやすい領域を領域Aとすることにより、触媒金属16の溶解が生じやすい領域の寿命を向上し、耐久性に優れた燃料電池1を提供することができる。

【0060】

次に、第5の実施形態について説明する。図6に、膜電極複合体5の断面図を示す。以下、第1の実施形態と異なる部分を中心に説明する。

【0061】

電解質膜2の両側に酸化剤触媒層3、燃料触媒層4を、さらにその外側には酸化剤ガス拡散層6、燃料ガス拡散層7を備えることにより膜電極複合体5を構成する。酸化剤ガス拡散層6、燃料ガス拡散層7に沿って、それぞれ酸化剤ガス流路8、燃料ガス流路9を構成する。酸化剤ガス、燃料ガスの流れは互いに対向するように構成する。酸化剤ガスに関しては、ガス入口から出口に至る途中で、未反応の酸化剤ガスが混入されるように構成する。

【0062】

このような燃料電池1において、酸化剤触媒層3の電解質膜2に対して比較的電位が高

くなる領域Aを、電流密度が小さく、とりわけ、運転時に電解質膜2の含水量が比較的多くになると思われる領域とする。ここで、酸化剤ガスの流れにおける未反応の酸化剤ガス合流直前においては、比較的酸化剤ガス量が少ないため排水性が低下し、また反応率が低下する。そこで、酸化剤ガスの流れにおける未反応の酸化剤ガス合流直前の領域を領域Aとする。また、第1の実施形態と同様に、最下流に位置する領域を領域Aとする。

【0063】

なお、領域Aにおいては、第1の実施形態と同様に触媒粒子14を増大することにより触媒金属16を増大させてもよいし、第3の実施形態と同様にそれぞれの担体15が担持する触媒金属16の量を増大させてもよい。または、第2の実施形態と同様に、触媒金属16の粒径を比較的小さくすることにより比表面積を増大させてもよい。

【0064】

次に、本実施形態の効果について説明する。以下、第1～3の実施形態とは異なる効果のみを説明する。

【0065】

酸化剤触媒層3の電位が他の領域より高くなる領域Aを、未反応の酸化剤ガス合流部の直前領域とする。未反応ガス合流部の直前は、比較的酸化剤ガス量が小さいため反応量が低減し、電流密度が小さくなる。また、流通する酸化剤ガス量が少ないため排水性が低下し易いく、凝縮水が生じ易いため電解質膜2の含水量が増大しやすい。その結果、電解質膜2の電位が比較的小さくなりやすく、ひいては酸化剤触媒層3の電解質膜2に対する電位が高くなりやすい領域を領域Aとすることができる。

【0066】

次に、第6の実施形態について説明する。図7に、単位セル1aの概略断面図を示す。以下、第1の実施形態と異なる部分を中心に説明する。

【0067】

単位セル1aからの電流の取出し部23を備える。電流取出し部23は、例えば、リード線24とリード線24に接続された負荷25から構成する。ここでは、リード線24を酸化剤ガスセパレータ10、燃料ガスセパレータ11の端部に接続し、燃料ガスセパレータ11側から電子を取出すことにより電流を取出す。

【0068】

電子は、燃料極側から電流取出し部23を介して酸化剤極側に移動する。このとき、電子は酸化剤極内を積層面に沿って移動するため、酸化剤極内には電子の流れと反対向きの電流が発生する。つまり、酸化剤極内に積層面に沿って電位差が生じる。酸化剤極内で、電流取出し部23が離れるほど電解質膜2に対する酸化剤極の電位が高くなる。

【0069】

酸化剤極の電流取出し部23から遠い領域では、酸化剤ガスセパレータ10内の電子移動抵抗により、電子の供給が他の領域より遅くなるため、電気化学反応も遅くなる。その結果、この領域のプロトン濃度 $[H^+]$ が小さくなるので電解質膜2の電位が低下し、相対的に他の領域に比較して酸化剤触媒層3が電解質膜2に対して高電位となる。

【0070】

そこで、本実施形態では、電流取出し部23から離れた領域を領域Aとする。

【0071】

なお、領域Aにおいては、第1の実施形態と同様に触媒粒子14を増大することにより触媒金属16を増大させてもよいし、第3の実施形態と同様にそれぞれの担体15が担持する触媒金属16の量を増大させてもよい。または、第2の実施形態と同様に、触媒金属16の粒径を比較的小さくすることにより比表面積を増大させてもよい。

【0072】

また、図7は、電流取出し部23からの距離に応じて面内の触媒金属担持量、または比表面積に分布をつけた一例であり、電流取出し部23が面内で複数存在する場合は、それらの位置に従って分布を変更する。また、複数の単位セル1aを積層して燃料電池1を構成している場合には、単位セル1aを直列に接続し、その端部より電流を取出すが、この

ときには、少なくとも電流取出し部 2 3 に近い積層方向端部近傍に配置された単位セル 1 a に関して本実施形態を適用すればよい。

【0 0 7 3】

次に、本実施形態の効果について説明する。以下、第 1 ～ 3 の実施形態と異なる効果のみを説明する。

【0 0 7 4】

酸化剤触媒層 3 側から電流を取出す電流取出し部 2 3 を備え、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A を、電流取出し部 2 3 から離れた領域とする。このような領域 A で触媒金属 1 6 の担持量を増大、または比表面積を増大することにより、触媒金属 1 6 の溶解による電圧低下を抑制し、燃料電池 1 の耐久性を向上することができる。

【0 0 7 5】

なお、上記実施形態では、燃料電池 1 を複数の単位セル 1 a を積層してなるスタックより構成したが、この限りではなく、一つの単位セル 1 a より構成してもよい。また、領域 A において、触媒金属 1 6 の担持量、または反応有効表面積を一様に増大しているが、この限りではなく、酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位等に応じて増大量を変化させてもよい。

【0 0 7 6】

このように、本発明は、上記発明を実施するための最良の形態に限定されるわけではなく、特許請求の範囲に記載の技術思想の範囲内で、様々な変更を為し得ることはいうまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0 0 7 7】

本発明は、固体高分子型燃料電池に適用することができる。特に、固体高分子型燃料電池の酸化剤極に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0 0 7 8】

【図 1】 第 1 の実施形態に用いる燃料電池の単位セルの断面図である。

【図 2】 第 2 の実施形態に用いる触媒粒子の概略図である。

【図 3】 第 1 の実施形態に用いる酸化剤触媒層の構成を示す概略図である。

【図 4】 第 4 の実施形態に用いる膜電極複合体の平面図である。

【図 5】 第 4 の実施形態に用いる酸化剤ガスセパレータの平面図である。

【図 6】 第 5 の実施形態に用いる酸化剤触媒層の構成を示す概略図である。

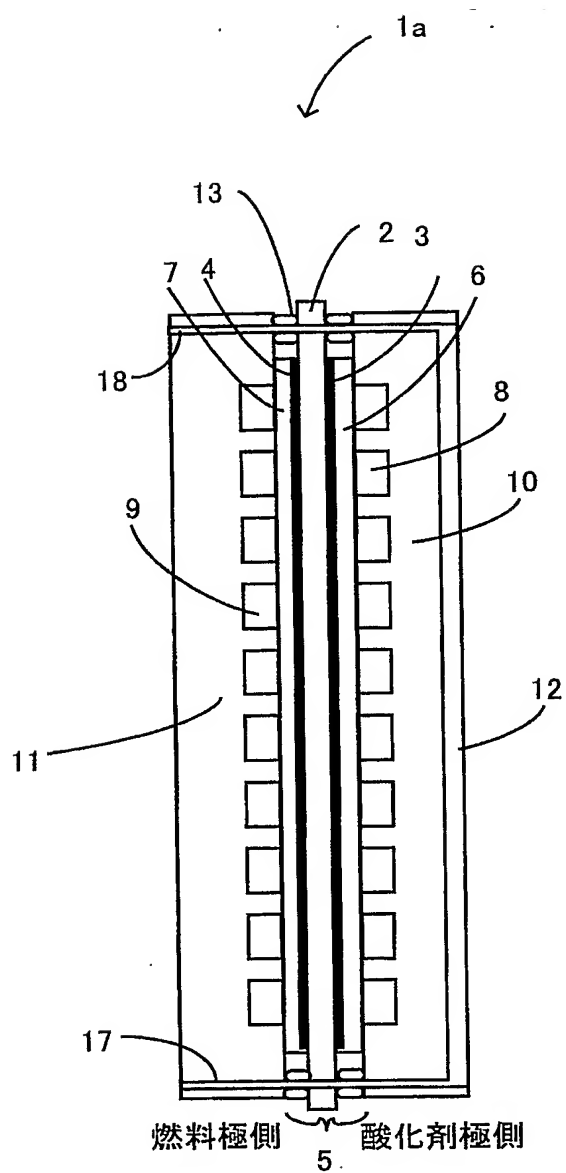
【図 7】 第 6 の実施形態に用いる酸化剤触媒層の構成を示す概略図である。

【符号の説明】

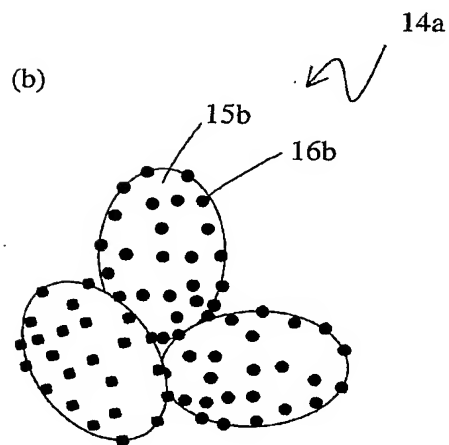
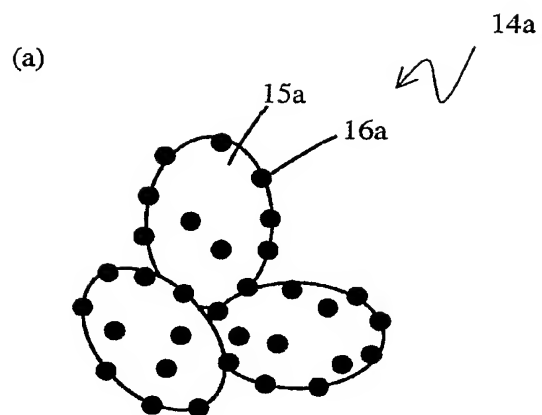
【0 0 7 9】

- 1 燃料電池
- 2 電解質膜（固体高分子電解質膜）
- 3 酸化剤触媒層（酸化剤極）
- 4 燃料触媒層（燃料極）
- 8 酸化剤ガス流路
- 1 2 冷却水通路
- 1 4 触媒粒子
- 1 5 担体
- 1 6 触媒金属
- 1 7 冷却水入口マニホールド
- 2 3 電流取出し部

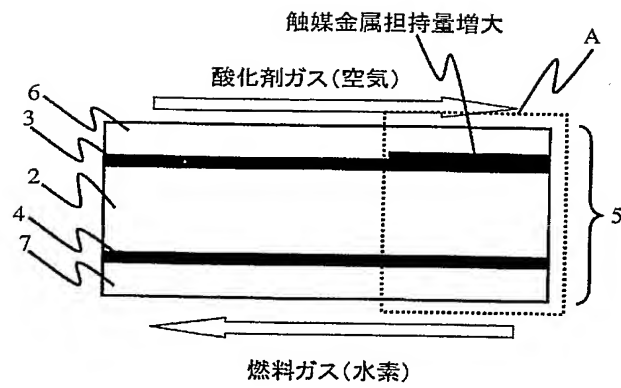
【書類名】 図面
【図 1】



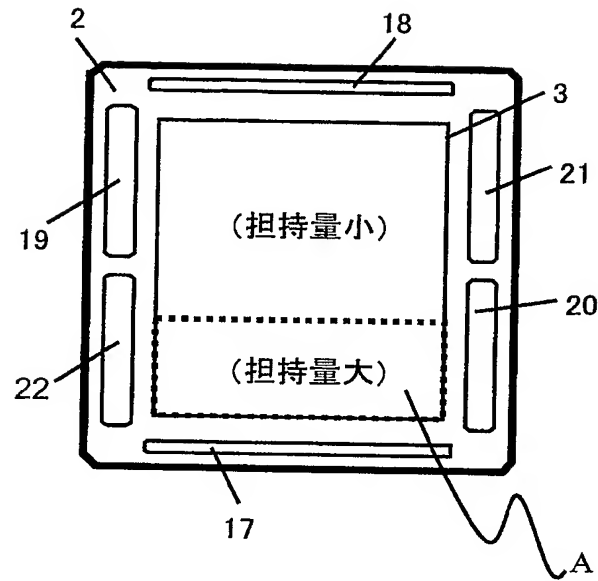
【図 2】



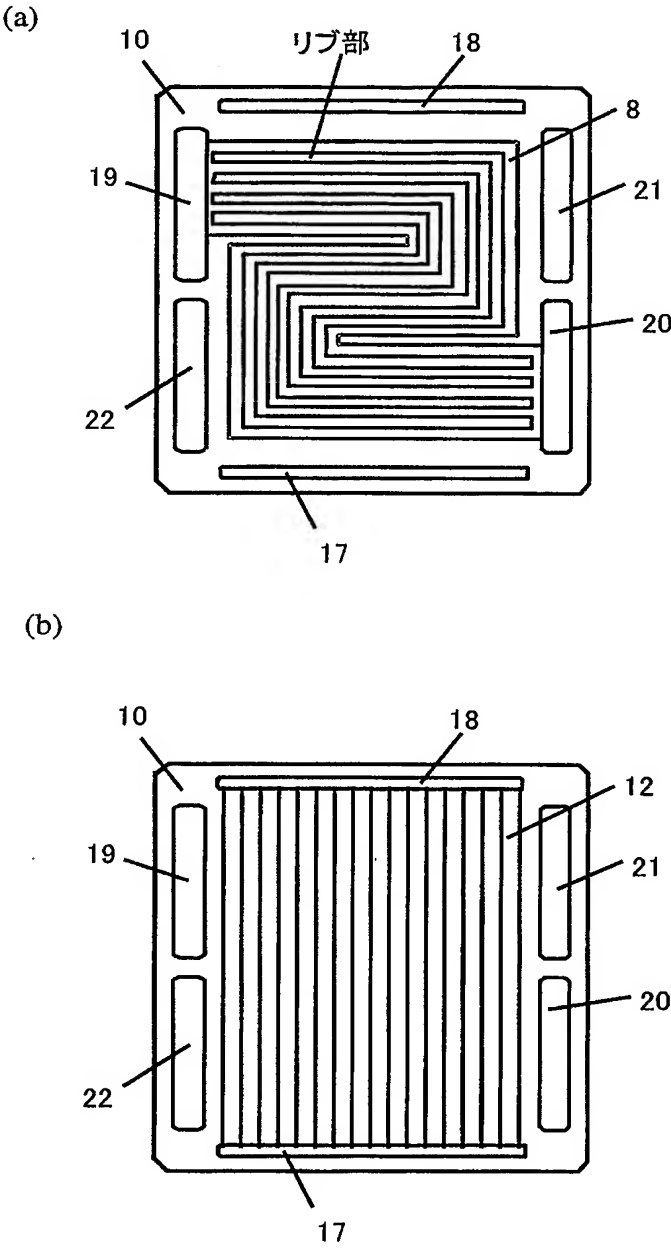
【図 3】



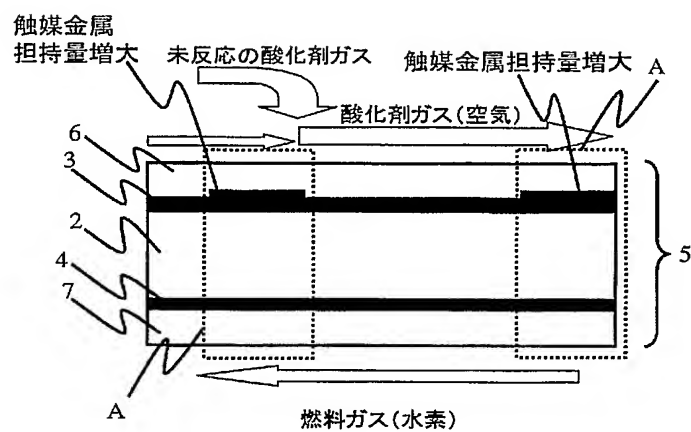
【図 4】



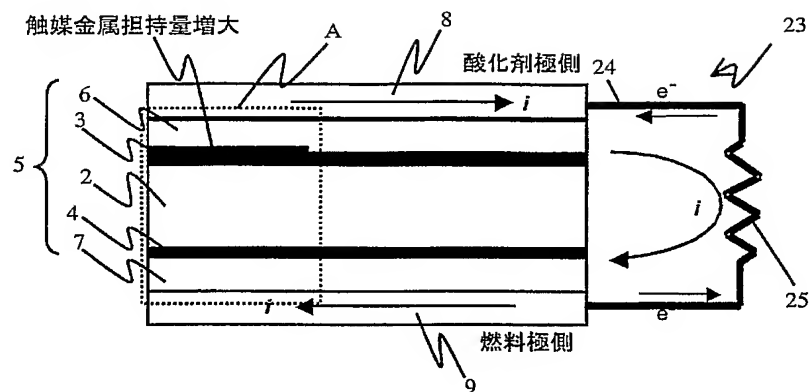
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒金属の溶解に対する耐久性を向上した燃料電池を提供する。

【解決手段】 電解質膜 2 と、電解質膜 2 の両主面に設けた酸化剤触媒層 3 と燃料触媒層 4 と、を備える。酸化剤触媒層 3 の電解質膜 2 に対する電位が他の領域より高くなる領域 A において、酸化剤触媒層 3 の有する触媒金属 1 6 を多くする。または、領域 A において、触媒金属 1 6 の反応有効表面積を増大させる。領域 A を、電流密度が比較的小さい領域、電解質膜 2 の含水量が比較的大きい領域、反応ガスの湿度が比較的大きい領域、酸化剤ガス流路 8 の下流領域に重なる領域、温度が比較的低い領域、冷却水入口マニホールド 1 7 の近傍に重なる領域、電流取出し部 2 3 から離れた領域の少なくとも何れかとする。

【選択図】 図 3

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成16年 7月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004-101373
【補正をする者】
 【識別番号】 000003997
 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100075513
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 後藤 政喜
【手続補正1】
 【補正対象書類名】 特許願
 【補正対象項目名】 発明者
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 大間 敦史
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 小野 義隆
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 下井 亮一
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 田尻 和也
【その他】 錯誤により出願時に発明者が 1 名脱落していたが、追って補充する宣誓書からも明らかなように、発明者を真の発明者である大間敦史、小野義隆、下井亮一、田尻和也の 4 名に訂正する。
【提出物件の目録】
 【物件名】 宣誓書 1
 【提出物件の特記事項】 追って補充する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-101373
受付番号	50401280399
書類名	手続補正書
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成 16 年 9 月 3 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】	000003997
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
【氏名又は名称】	日産自動車株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100075513
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3-3-1 尚友会館 後 藤特許事務所
【氏名又は名称】	後藤 政喜

特願 2 0 0 4 - 1 0 1 3 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社